ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 OCTOBRE 1944.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES MAURAIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROSCOPIE. — *Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires. Hydrocarbures cycliques. Isotopes, complexes et combinaisons métalliques. Chlorophylle.* Note de M. **Henri Deslandres**.

Cette Note est la suite de ma dernière Note, du 27 décembre 1943, consacrée à l'accord des hydrocarbures à chaîne ouverte avec les quatre lois des fréquences moléculaires (1).

Chaque fréquence est rattachée à l'un des quatre types d'arrangement des atomes et de leurs électrons, qui dans la molécule émettent une fréquence et qui sont les suivants : 1° A^2 ou A^n, El^2 ou El^n; 2° $El - El/p$; 3° $El_1 \times El_2$; 4° $El_1 - El_2$ (A et El sont les nombres d'électrons activés, n et p des nombres entiers). De plus, en général, chaque fréquence correspond à plusieurs arrangements différents des atomes et électrons dans la molécule et aussi à des

---

(1) Je résume brièvement ces quatre lois. La 1re loi annonce une relation simple, vérifiée sur au moins 500 molécules, entre chaque fréquence ν de la molécule et le nombre s' d'électrons activés dans un de ses atomes ou groupe d'atomes par l'approche d'un autre atome ou groupe d'atomes de cette molécule. Cette première loi est résumée dans la formule (1) ν en $c^{m-1} = q\, d_1/r' s'$, d_1 étant la constante universelle 1062,5, q et r' étant des nombres entiers.

2e Les électrons dans l'atome ou groupe d'atomes sont activés non par 1, mais par anneaux et sous-anneaux.

3e La molécule est divisée en plusieurs parties, réduites à deux dans les molécules simples, qui s'activent mutuellement, et, point important, les fréquences de ces parties sont égales ou très voisines.

4e D'après la formule de constitution, deux parties voisines, qui s'activent mutuellement, ont souvent des nombres différents d'électrons; mais la différence est un petit nombre pair, en général 2, 4, 6 ou 8. L'ionisation intérieure peut alors intervenir pour assurer l'égalité des électrons activés et donc aussi, d'après la formule (1), l'égalité des fréquences émises par les deux parties.

L'analyse des fréquences avec la formule (1) a permis de vérifier ces lois sur au moins 500 molécules qui ont des nombres d'atomes et d'électrons très différents.

arrangements d'autres molécules, ce qui a suggéré une explication simple de la catalyse par la résonance ([2]).

Hydrocarbures cycliques. — Parmi les cyclanes, je citerai brièvement :

le cyclopropane, $C^3 - H^6$ dont les nombres s' d'électrons activables sont 6, 12, 18 et 6. Sa fréquence ν 3010 est égale à $17\, d_1/6$;

le cyclopentane, $C^5 - H^{10}$ dont les nombres s' sont 10, 20, 30 et 10, puis le cyclohexane $C^6 - H^{12}$ avec les nombres s' 12, 18, 24 et 12. Or la fréquence ν 424, commune à ces deux molécules, est égale à $4\, d_1/10$ et à $24\, d_1/6 \times 10$ ou 12×5;

Puis le cyclopentène C^6H^{10}, qui émet aussi la fréquence ν 424, égale $18\, d_1/45$; 45 étant le nombre s' de C^6H^9 dans $C^6H^9\,2a. - H$.

Le benzène, le plus important des composés aromatiques, d'où l'on peut déduire tous les autres composés, a été complètement analysé dans plusieurs Notes antérieures ([3]).

Parmi les composés hétérocycliques :

la pyridine $C^5H^5 - N$; les nombres s' de CH et de N étant 3, 5, 7;

le pyrrole $C^4H^4 - NH$ avec les nombres s', 12, 20, 28 et 4, 6, 8;

la fréquence ν 637, commune à ces deux molécules $= 3\, d_1/5 = 36\, d_1/60$ ou 6×10 et 12×5. Le pyrrole est un des constituants de la chlorophylle.

Isotopes. — Les hydrocarbures et leurs isotopes, obtenus en substituant l'hydrogène lourd D à l'hydrogène léger ([4]), ont le même nombre d'atomes et les mêmes nombres s' d'électrons activables. J'ai déjà étudié les fréquences des molécules PH^3 et PD^3, H^2, HD et D^2, C^6H^6 et C^6D^6, et vérifié par l'analyse que les nombres s' étaient bien les mêmes, les fréquences avec D étant plus faibles que celles avec H ([5]).

D'autre part les radicaux monovalents CH^3, NH^2, OH, qui ont les mêmes nombres s' 5, 7 et 9, auxquels on peut joindre les atomes monovalents Cl, Br et J (avec les nombres s' 5 et 7), s'unissent par deux pour former des molécules stables ($CH^3.CH^2$, $CH^3.NH^2$, $CH^3.OH$, $NH^2.OH$ etc.). On peut les considérer comme étant des isotopes, mais en partie seulement; car leurs nombres d'atomes sont différents.

De cet exposé on peut déduire que ces molécules doivent avoir des radiations communes et en plus des radiations qui leur sont propres. La fréquence ν 244, commune à $CH^3.OH$, $CH^3.NH^2$, CH^3Cl et $CH^3.Br$, est égale à $8\, d_1/5 \times 7$ et à $11\, d_1/7^+ \times 7^-$. La fréquence ν 637, commune à $CH^3.OH$, CH^3Cl, CH^3Br et OH.OH, et égale à $21\, d_1/5 \times 7$ et à $51\, d_1/17 \times 5{,}17$ correspondant à l'arrangement $CH^3O\,2a. - H$.

Complexes. — En 1938 ([5]), j'ai présenté l'analyse des fréquences de trois complexes $K^4Fe(CN)^6 + 30H^2$ avec 4 parties, $K^3Cu(CN)^4$, et $KAg(CN)^2$

([2]) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 1341; **211**, 1940, p. 245; **217**, 1943, p. 92.

([3]) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 603; **217**, 1943, p. 92.

([4]) *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 612.

([5]) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 1341.

avec 3 parties. Dans chaque molécule, les fréquences des parties sont égales ou très voisines.

J'ai annoncé de plus la division très probable de huit autres complexes dont le spectre Raman n'est pas connu, en parties ayant le même nombre s' d'électrons activables, division déduite de leur formule de constitution.

Or, en 1939, P. Mathieu et Mlle Cornevin ont publié plusieurs spectres Raman de complexes, et j'ai pu ajouter de nouveaux exemples aux précédents. Je citerai

$SnCl^6H^2$ divisible en SnH^2, Cl^2, Cl^2, Cl^2, qui ont le même nombre 34 d'électrons activables. Sa fréquence la plus forte $\nu\, 312 = 10\, d_1/34$;

le complexe $PtNa^2(NO^2)^4$ ayant les nombres s' 18, 18, 23, 23, 23 et 23. La fréquence $\nu\, 847 = 43\, d_1/18 \times 3 = 35\, d_1/23 \times 3$;

le complexe $Cl^2Pt(NH^3)^4$ avec les six nombres s' 10, et sa fréquence $\nu\, 225 = 17\, d_1/10 \times 8$;

le complexe $Cl^3Rh(NH^3)^3$ avec les nombres s' 15, 15 et 30. Les trois fréquences ν 390, 475 et 560 sont des multiples de $d_1/15 \times 10$.

De plus, en 1939, P. Mathieu a publié seul les fréquences Raman de 6 complexes qui sont les suivants [6] :

Chlorure de platine II tétramine $Cl^2[Pt(NH^3)]^4 + H^2O$, divisible en 7 parties de 10 électrons activés. Les 3 fréquences ν 270, 526 et 538 analysées sont rattachées au nombre s' 10;

Chlorure de platine II tétrapyridine $Cl^3[Pt(C^5H^5N)^4] + 3H^2O$, divisible en 13 parties de 10 électrons. Les 2 fréquences ν 645 et 1018 sont reliées au nombre 10;

Chlorure de platine II diéthylène diamine, $Cl^2[Pt(C^2H^2.H^6N^2)^2]$, divisible en 8 parties de 10 électrons. Les 2 fréquences ν 260 et 570 vérifient cette division;

Chlorure de platine IV triéthylènediamine $Cl^4[Pt(C^2H^2.H^6H^2)^3] + 3H^2O$, divisible en 14 parties de 10 électrons. Les deux fréquences ν 295 et 563 vérifient cette division;

Chlorure de rhodium III hexamine, $Cl^3 - [Rh(NH^3)^6]$, divisible en 2 parties de 15 électrons et en 6 parties de 10 électrons. Les 2 fréquences ν 270 et 475 sont rattachées aux nombres 15 et 10;

Chlorure de rhodium III triéthylènediamine $Cl^3[Rh(C^2H^2.H^6N^2)^3] + 2{,}5H^2O$, divisible en 5 parties de 15 électrons et 7 parties de 10 électrons; ce qui est vérifié par l'analyse des 3 fréquences ν 268, 506 et 540;

La formule de constitution de nombreux complexes offre à première vue des divisions semblables, qui devront être vérifiées par le spectre Raman.

Combinaisons métalliques. — Ces corps ont assez rarement des formules qui correspondent aux valences des métaux qui sont les valences des sels. A l'appui Holleman cite dix combinaisons de deux métaux, qui sont en contradiction avec

---

[6] *Journal de Chimie physique*, 36, 1939, p. 308.

les valences des sels, mais ces composés sont en accord avec les lois des fréquences moléculaires, à savoir : $Zn^{12}Na$, avec les nombres s' 18 de Zn et 9 de Na. Les 13 atomes s'activent deux par deux, les deux derniers à la manière de ClH, du type El — El/p;

Cd^2Na et Cd^5Na, avec le nombre s' 18 pour Cd et 9 pour Na;

$HgNa^3$ et Hg^2Na^5 avec 18 pour Hg et 9 pour Na;

$FeZn^7$ avec le nombre s' 26 pour les deux atomes Fe et Zn et $NiZn^3$ avec le s' 24 pour Ni et 12 pour Zn;

$NiCd^4$ avec le nombre s' 18 et $AuSb^2$ avec le s' 33;

Ces rapprochements sont déduits de la formule de constitution, mais il est regrettable que l'on ne dispose pas encore des spectres Raman.

Chlorophylle. — Cette molécule, qui est le pigment vert des feuilles, est la plus importante du monde végétal. Elle est assez complexe, étant un mélange de deux composés très voisins *a* et *b*. La molécule *a*, qui est la plus nombreuse, a la formule brute $C^{55}H^{72}O^5N^4Mg$. Sa constitution a été établie par les belles recherches de A. Fischer qui a publié une formule de *a* développée ($MgN^4C^{32}H^{30}O < COOCH^3$ et $COOC^{20}H^{39}$) et un schéma plan qui présente au centre l'atome Mg entouré de 4 noyaux pyrolliques. Entre deux noyaux voisins se trouve une chaîne d'atomes importante constituée surtout par du phytol ($C^{20}H^{39}OH$). De plus Fischer a réalisé la synthèse de la chlorophylle.

J'ai recherché si la chlorophylle est en accord avec les lois des fréquences moléculaires. La formule de constitution montre dans ses deux portions des divisions intéressantes. Les groupes d'atomes de la première portion $Mg + N^4 + C^2O$, C^{30} et H^{30} ont les nombres d'électrons 12 + 28 + 20 ou 60, 180 et 30, soit en tout 270 électrons. Ces quatre nombres sont des multiples de 30. La 2e portion a 212 ou 210 + 2 électrons et $210 = 30 \times 7$. En faisant passer 30 électrons de la 1re portion, soit $CH^2.CH^2.CH.CH$, à la 2e, les nombres d'électrons seraient 240 et 242, avec une différence égale à un petit nombre pair [7]. Avec l'ionisation intérieure, les deux portions ont le même nombre d'électrons activés $241^{\pm}$, puis $240^{\pm\pm}$ et $239^{\pm\pm\pm}$, si les 4 électrons voisins du noyau dans Mg sont activés successivement.

Mais un autre arrangement plus simple apparaît possible. La 2e portion peut être divisée autrement de la manière suivante : $COOCH^2$ de 30 électrons, et $COOH^8$, C^{20}, H^{30} et H^2, de 30, 30, 60, 30 et 2 électrons. Les groupes voisins de 30 et 60 électrons s'activent mutuellement ainsi que dans le 1er type d'arrangement des atomes et électrons pour l'émission d'une fréquence, et le dernier groupe de 30 et 2 électrons comme dans le type ClH ou 2e type. Le nombre s' 30 serait commun à tous les groupes.

---

(7) Ces variations sont appuyées sur le schéma plan de Fischer publié en 1941 à la page 187 des *Éléments de Biochimie médicale*, de POLONOVSKY et de huit autres biologistes. Les atomes et groupes d'atomes rapprochés ci-dessus sont voisins dans le schéma plan.

Le spectre Raman de la chlorophylle qui, à ma connaissance, n'a pas été publié, serait bien utile, en assurant une décision ferme sur tous ces points.

A rappeler que le magnésium, avec ses 12 électrons, a été signalé dans mes Notes précédentes comme l'atome capable de vibrer le mieux en accord avec les 6 électrons du carbone et du 1er anneau de l'oxygène.

Les Notes ultérieures seront consacrées aux autres molécules biologiques, glucides, lipides, protides, et aussi au problème important de la catalyse.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence générale du rubidium chez les plantes.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Didier Bertrand**.

En utilisant le spectroscope, Grandeau a reconnu, pour la première fois, l'existence du rubidium dans le règne végétal (1). A l'aide du chlorure de platine, il a réussi à séparer de la partie soluble des cendres de la betterave sucrière environ 1g,3 de chlorure de rubidium par kilogramme, correspondant à 0g,004 de métal alcalin pour le même poids de racine fraîche. Grandeau a étendu cette recherche, mais seulement au point de vue qualitatif, à neuf espèces végétales : il a trouvé du nouveau métal, en quantités plus ou moins perceptibles au spectroscope, dans cinq de ces espèces et pas trace dans les autres.

A la suite de ces résultats, la présence du rubidium dans le règne végétal a été considérée comme un fait plutôt exceptionnel et dont on ne retenait guère que le cas de la Betterave, à cause de l'importance agricole et industrielle de cette plante. Mais, depuis lors, les idées ayant changé touchant la composition élémentaire de la matière vivante, on s'est intéressé à nouveau à la question. En 1917, W. O. Robinson, Steinkönig et Millier ont examiné 24 végétaux : dans 3 d'entre eux ils n'ont rencontré que des traces de rubidium et dans 7 autres pas du tout. En 1926, Freundler a signalé ce métal dans une Laminaire. Puis, en 1929 et en 1936, Ramage a reconnu sa présence, au spectroscope, dans un petit nombre d'espèces végétales. Plus récemment encore, en 1931, Burkser, Kondoguri, Milgewska et Bronstein ont dosé le rubidium, en se servant du chlorure stannique, dans trois plantes et en ont trouvé des traces dans une quatrième. Enfin, en 1933, Boyd et De ont signalé sa présence dans quelques espèces par la méthode spectrographique (2).

Ces résultats successifs ont étendu et un peu précisé ceux de Grandeau; ils ont prouvé que la présence du rubidium est plus fréquente dans le règne végétal qu'on le croyait d'abord, mais ils n'ont pas conduit à supposer, au contraire, que l'existence du rubidium pouvait être générale chez les plantes. Dans l'intention d'aborder ce côté de la question avec quelque chance de

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, 67, 1862, p. 155. Lefebvre (*Comptes rendus*, 55, 1862, p. 430) confirme cette priorité.

(2) On trouvera les indications bibliographiques et les détails qui ne peuvent être donnés ici, faute de place, dans une autre publication.

succès, il nous a paru indispensable d'établir une méthode de recherche et de dosage susceptible de déceler et d'évaluer de très petites quantités du métal alcalin, une méthode assez précise, en tous cas, pour apporter la certitude que les nombreuses absences enregistrées jusqu'alors n'étaient dues qu'à une insuffisance des moyens utilisés dans les analyses. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons, en collaboration avec Clément Courty, étudié et mis au point la méthode d'analyse spectrographique que nous avons eu l'honneur de présenter l'année dernière à l'Académie ([3]).

Pour appliquer cette méthode au cas des cendres végétales, il faut séparer au préalable les métaux alcalins de la silice et des autres combinaisons minérales contenues dans les cendres et amener ces métaux à l'état de chlorures. Pour cela, la solution chlorhydrique des cendres, dont la silice a été éliminée par évaporation à sec selon la technique courante, est débarrassée des métaux terreux et alcalinoterreux par l'acide phosphorique en milieu ammoniacal; l'excès d'acide phosphorique et l'acide sulfurique sont précipités par le chlorure de plomb, le plomb, en excès, précipité à son tour par l'hydrogène sulfuré, et la solution ainsi purifiée évaporée à sec, puis chauffée au rouge naissant. Il reste un résidu de chlorures alcalins, formé surtout de chlorure de potassium, qui est pesé. C'est sur 10^{mg} de ce résidu qu'a lieu le dosage spectrographique ([4]).

Le minimum de la quantité de rubidium appréciable par cette méthode étant de 0,2/1000 de milligramme, il nous a été possible de n'utiliser, pour chaque analyse, qu'un poids de plante ou d'organe végétal secs d'un gramme au plus et d'atteindre cependant une précision de quelques % du chiffre trouvé.

Les plantes sur lesquelles nous avons opéré ont été récoltées à la floraison, divisées quand il y avait lieu, nettoyées avec soin, souvent même lavées, pour les débarrasser des poussières, puis séchées à l'air libre et à la température ordinaire, enfin, au moment de l'analyse, dans une étuve à 105°.

Nous avons analysé plus de soixante plantes ou organes végétaux (racines, tubercules, bulbes, tiges, feuilles, fleurs, graines etc.) appartenant aux Cryptogames (Fougères, Algues, Champignons) et aux Phanérogames (ces dernières provenant de familles très différentes et croissant dans des milieux variés, y compris, par exemple, deux espèces parasites : une Orobanche et une Monotrope).

Dans tous les cas nous avons rencontré et pu doser le rubidium. Les proportions de ce métal ont été trouvées comprises, chez les Phanérogames, entre $2^{mg},1$ (pour les feuilles de Lis blanc) et 81^{mg} (pour la portion aérienne du Colza), et chez les Cryptogames entre $2^{mg},8$ (pour le *Collybia fusipes*) et 354^{mg} (pour le *Tricholoma cnista*).

([3]) *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 520.

([4]) On y a dosé aussi le sodium et l'on a tenu compte du chiffre trouvé pour corriger la lecture du spectrogramme.

Les moyennes générales sont respectivement, chez ces deux grands groupes, de 20^{mg},3 et de 75^{mg},5 par kilog. sec. Cette différence provient surtout de la richesse relative de quelques champignons, mais on ne peut encore dire, à cause du petit nombre d'espèces étudiées, 8 seulement, que ces derniers soient en général plus riches que les autres végétaux.

Il se dégage des recherches qui viennent d'être brièvement exposées que le rubidium doit être ajouté à la liste des métaux dont la présence est constante dans les espèces végétales.

PLIS CACHETÉS.

M. **Étienne Vassy** et Mme, née **Arlette Tournaire** demandent l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 12 juillet 1943 et enregistré sous le n° 11909.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient la Note suivante, dont l'Académie ordonne la publication :

Dans une Note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1), nous avons décrit un appareil simple pour la mesure de l'épaisseur d'eau condensable de l'atmosphère. Cet appareil a été utilisé à Paris entre le 10 mars et le 21 mai 1943. Un nouveau réglage avait dû être effectué. L'étalonnage ne pouvant se faire, dans les circonstances actuelles, à l'Observatoire de Trappes, où le montage convenable avait été installé, on a dû se contenter d'un étalonnage provisoire, utilisant la variation de la masse d'air traversée par les rayons solaires au cours de la journée. Trois longues séries, choisies parmi les journées de plus grande pureté et de plus grande stabilité de l'atmosphère, nous ont donné des points bien concordants et une courbe d'étalonnage de précision tout à fait suffisante, étant données les variations considérables de la grandeur à mesurer. On a choisi, pour éviter l'influence des variations au cours de la journée, les heures où la masse d'air croît très rapidement. Ainsi par exemple, le 5 avril, la masse d'air traversée passe de 2,30 à 7 entre 17^{h}39^{m} et 19^{h}29^{m}. Cette courbe donnait les épaisseurs d'eau condensable en unités arbitraires; pour passer aux valeurs absolues, nous avons employé la formule de Hann qui relie la tension de vapeur au sol à l'épaisseur d'eau condensable, formule qui, bien que non vérifiée pour les mesures individuelles, a une certaine valeur statistique pour un lieu donné. Nous espérons ainsi avoir des valeurs assez voisines des valeurs réelles, bien que sujettes à révision en valeur absolue; néanmoins nous n'examinerons que les variations observées.

Nous présenterons les résultats sous deux formes : d'abord la moyenne des mesures pour chaque journée d'observation, ensuite la variation diurne obtenue en faisant la moyenne des mesures correspondant à une heure donnée.

---

(1) A. et E. Vassy, *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 158.

Date 1943.	Eau condensable. cm	Date 1943.	Eau condensable. cm	Date 1943.	Eau condensable. cm	Date 1943.	Eau condensable. cm
10 mars ...	0,46	22 mars ...	0,92	13 avril ...	3,00	13 mai ...	6,10
11 » ...	0,40	23 » ...	2,19	15 » ...	7,20	14 » ...	5,40
12 » ...	0,59	25 » ...	3,48	16 » ...	2,15	17 » ...	1,34
17 » ...	0,84	26 » ...	1,10	20 » ...	0,80	18 » ...	1,45
18 » ...	1,46	29 » ...	0,40	7 mai ...	2,55	19 » ...	3,38
20 » ...	0,16	5 avril ...	1,40	11 » ...	1,81	20 » ...	4,90
						21 » ...	4,05

Le tableau montre d'un jour à l'autre des variations considérables de l'épaisseur moyenne de l'eau condensable. Ce phénomène est déjà connu depuis Fowle, qui a montré que la formule de Hann ne s'applique pas aux valeurs journalières considérées individuellement. Par contre P. Lejay (²) a trouvé près de Shanghaï une concordance assez bonne entre les valeurs observées et celles calculées d'après la formule de Hann; il a trouvé également de très faibles variations au cours de la journée. Nos résultats sont complètement différents, sans doute en raison de la différence de nature des climats. Nous avons observé en effet qu'il y a des variations importantes et rapides au cours de la journée, et qu'elles sont indépendantes des variations de la tension de vapeur d'eau au sol. A titre d'exemple, voici les résultats concernant la journée du 16 avril.

Heure légale...	9h18m.	10h40m.	11h31m.	11h43m.	14h56m.	15h47m.	16h06m.
Épaisseur d'eau condensable (cm).	1,64	2,96	4,35	4,35	3,29	4,28	3,70
Tension de vapeur (mm Hg)......	6,2	5,5	4,6	4,4	4,2	4,5	4,6

Mais un fait nouveau peut être dégagé des nombres ci-dessus. Il apparaît en effet dans la matinée une très forte augmentation (dans le rapport de 1 à 4) de l'épaisseur d'eau condensable. Aux alentours de midi (heure locale) la valeur se maintient pour retomber ensuite.

Les épaisseurs d'eau condensable étant vraisemblablement en relation avec la situation météorologique, et une courbe moyenne étant par suite dépourvue de signification rigoureuse, nous avons examiné si ce phénomène s'observait au cours des journées considérées individuellement. Nous avons constaté qu'il en était bien ainsi dans 21 cas sur 25. Pour les quatre autres cas, où la variation signalée est moins marquée, on se trouve vraisemblablement en présence d'invasions d'air polaire.

F. Herzing (³) en 1937 avait observé sur quelques mesures isolées une variation diurne analogue; mais, se trouvant au sommet d'une montagne, il avait attribué ce phénomène à la convection. Cette explication ne peut être invoquée pour nos résultats. Nous nous proposons d'en rechercher l'origine. Malheureusement les données d'ordre météorologique ne nous sont pas accessibles pour l'instant.

(²) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1065.

(³) *Gerl. Beitr. Geophysik*, 49, 1937, 71.

CORRESPONDANCE.

SPECTROCHIMIE. — *Structure de l'ion N_3^- des azotures métalliques déterminée à l'aide des spectres d'absorption infrarouge.* Note [1] de Mlle **Annie Delay**, MM. **Clément Duval** et **Jean Lecomte**, présentée par M. Aimé Cotton.

Pour représenter la formule de l'acide azothydrique et de ses sels, les chimistes, à la suite de Griess et de Curtius, ont imaginé une formule dite *en anneau*, justifiée seulement par des raisons d'analogie et, semble-t-il, par la détermination du parachor des esters azothydriques.

Il est possible cependant de représenter l'ion N_3 par une formule dite *en chaîne*, comme $-N=N\equiv N$ ou $-N=N=N$. La justification peut se faire par des raisonnements d'analogie avec la représentation linéaire du protoxyde d'azote et de l'acide azoteux. Nous ne nous y arrêtons pas. Les arguments physiques sont beaucoup plus convaincants : *a*. structure cristalline des azotures alcalins et de thallium (Hendricks et Pauling 1925; Sutton 1931); *b*. diffraction électronique (Pauling et Brockway 1933); *c*. mesure du moment dipolaire (Bergmann et Schutz 1932); *d*. effet Raman de la solution d'azoture de sodium (Langseth, Nielsen et Sörensen 1934, puis Engler et Kohlrausch 1936); *e*. spectre de rotation dans l'infrarouge photographique (Herzberg 1935, puis Eyster 1940). Tous ces phénomènes sont correctement interprétés par un schéma comportant les trois atomes d'azote en ligne droite, mais les physiciens ci-dessus et quelques autres sont partagés sur l'idée d'une chaîne dissymétrique.

Dans le premier cas, il doit exister une alternance entre la diffusion et l'absorption. Parmi les trois fréquences fondamentales que l'on prévoit, ν_3 doit être simple, ν_2 double dégénérée, toutes deux permises dans l'infrarouge et ν_1 simple, active seulement dans l'effet Raman.

Avec une structure dissymétrique, les trois fréquences fondamentales doivent être actives dans les deux phénomènes.

Par la méthode des poudres, nous avons examiné les spectres d'absorption infrarouge des six azotures de sodium, cuivre, plomb, thallium, mercure monovalent et argent, enregistrés par trois spectromètres : *a*. à prisme de sylvine de 60° entre 19 et 12^{μ}; *b*. à deux prismes de sel gemme de 30° entre 15 et 7^{μ}; *c*. à prisme de fluorine de 60° entre 8 et 3^{μ}.

Le nombre des bandes fortes mesurées dans nos expériences, ajouté aux raies Raman intenses, dépasse souvent le nombre de trois. C'est pourquoi nous sommes conduits à admettre que plusieurs des azotures métalliques examinés existent sous deux formes distinctes (les chimistes connaissent d'ailleurs déjà deux états moléculaires différents de l'azoture de plomb). Ces formes sont en équilibre et peuvent se transformer l'une dans l'autre suivant les conditions.

---

[1] Séance du 18 septembre 1944.

D'une manière plus précise, il existe une résonance entre ces deux formes. Pour la forme symétrique nous proposons les identifications

$$\nu_1 \sim 1350, \qquad \nu_2 \sim 640, \qquad \nu_3 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$$

et, pour la forme dissymétrique, nous adopterons les attributions précédemment obtenues par Sutherland et Penney (1936) et par Garner et Gomm (1931)

$$\nu_1 \sim 1350, \qquad \nu_2 \sim 630, \qquad \nu_3 \sim 2080 \text{ cm}^{-1}.$$

Dans nos mesures les bandes vers 1600 et 2080 cm^{-1} apparaissent toujours simples, et la région vers 640-680 cm^{-1} se compose souvent de deux bandes, ce qui apparaît conforme aux attributions précédentes.

On sait que pour des liaisons simples entre deux atomes, les fréquences correspondantes se placent entre 800 et 1800 cm^{-1}. En passant à une double et à une triple liaison, les fréquences croissent à 1500-1800 et à 1800-2600 cm^{-1} respectivement. En même temps les rayons X nous apprennent que les distances entre les deux atomes liés se placent respectivement vers 1,35-1,54 Å; 1,2-1,4 Å; 1,1-1,3 Å. D'après la grandeur des fréquences observées pour la vibration ν_3 dans l'ion N_3^-, on peut s'attendre à une triple liaison dans le cas de la forme dissymétrique et à une double liaison dans celui de la forme symétrique. Si ces conceptions se présentent comme exactes, il devient possible d'obtenir une idée des proportions relatives des deux formes en étudiant les intensités des bandes près de 1600 et 2040 cm^{-1} que nous avons admises comme caractéristiques des liaisons $N=N$ et $N\equiv N$. Pour les sels de sodium, cuivre, argent, mercure, la forme symétrique est beaucoup plus abondante que la forme dissymétrique. C'est l'inverse pour les azotures de thallium et de plomb.

Si nous comparons ces résultats avec ceux relatifs à l'ion N_3^- dans l'acide azothydrique, l'absence de bande vers 6μ permet d'indiquer, en conformité avec les conclusions de Davies par exemple, que la forme dissymétrique doit exister presque exclusivement chez cet acide.

RAYONS COSMIQUES. — *Sur la formule permettant d'obtenir la masse d'une particule (par choc élastique ou par une autre méthode). Considérations générales sur les erreurs.* Note de M. **Serge Gorodetzky**, présentée par M. Maurice de Broglie.

La masse M_0 d'une particule heurtant élastiquement une particule de masse m_0 initialement au repos peut être calculée ([1]) à partir des données du

([1]) L. Leprince-Ringuet, S. Gorodetzky, E. Nageotte et R. Richard-Foy, *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 382; L. Leprince-Ringuet et S. Gorodetzky, *ibid.*, **213**, 1941, p. 765; R. Richard-Foy, *ibid.*, **213**, 1941, p. 724; S. Gorodetzky, *Thèse*, Paris, 1942; *Ann. de Phys.*, **19**, 1944, p. 5.

choc, soit p_1 quantité de mouvement de la particule incidente avant le choc, p_2 quantité de mouvement de la particule incidente après le choc, p_3 quantité de mouvement de la particule heurtée. On peut, de plus, définir ainsi les quantités p_0 et p_c : $p_0 c = m_0 c^2$ et $p_c c = \sqrt{(p_3 c)^2 + (m_0 c^2)^2} - m_0 c^2$ (énergie cinétique de la particule heurtée). Soit $\mu = M_0/m_0$. On a la relation ([2]), obtenue en utilisant uniquement la conservation de l'énergie,

$$\mu^2 = \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^2 \left\{ \left[\frac{1}{2 p_2 p_c} (p_1^2 - p_2^2 - p_c^2) \right]^2 - 1 \right\}. \tag{1}$$

Du fait des erreurs expérimentales, cette relation donne lieu le plus souvent à une incertitude inacceptable quant à la grandeur μ; aussi est-on amené à utiliser la relation suivante ([3]), dans laquelle on a tenu compte de la conservation de la quantité de mouvement (θ est l'angle des vitesses 2, 3, particule incidente et particule heurtée, après le choc) :

$$\mu^2 = \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^2 \left\{ \left(\frac{p_3 \cos\theta}{p_c} + \frac{p_0}{p_2} \right)^2 - 1 \right\}. \tag{2}$$

Si l'on remarque que $p_2/\mu p_0$ n'est autre chose que la quantité de mouvement réduite P_2 de la particule incidente après choc ($P_2 = p_2 c/M_0 c^2$) et que la vitesse β_2 est reliée à P_2 par la relation $1/\beta_2^2 = (1/P_2^2) + 1$, on obtient à partir de (1) la relation

$$\frac{1}{\beta_2} = \frac{1}{2 p_2 p_c} (p_1^2 - p_2^2 - p_c^2) \tag{1a}$$

et ([4]), à partir de (2),

$$\frac{1}{\beta_2} = \frac{p_3 \cos\theta}{p_c} + \frac{p_0}{p_2}. \tag{2a}$$

D'une manière très générale (quelle que soit la méthode de mesure de masse employée), puisque $1/P^2 = (1/\beta^2) - 1$, on a ([5])

$$\mu^2 = \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \left[\frac{1}{\beta^2} - 1 \right]. \tag{3}$$

On comprend que, quelle que soit la méthode employée, *à erreurs égales sur p et* β, l'erreur sur la masse est la même (et par conséquent le domaine des vitesses à l'intérieur duquel une méthode est applicable reste le même).

([2]) S. Gorodetzky, *Ann. de Phys.*, 19, 1944, p. 5 [relation (2,8)].

([3]) S. Gorodetzky, *Ann. de Phys.*, 19, 1944, p. 5 [relation (4,1)].

([4]) Dans le cas fréquent où p_0/p_2 est négligeable, on obtient la formule très simple

$$\boxed{\frac{1}{\beta_2} \sim \frac{p_3 \cos\theta}{p_c}.}$$

([5]) La relation (3) peut s'écrire aussi $(M_0 c^2)^2 = (pc)^2 [(1/\beta_2) - 1]$, ce qui donne par exemple à la relation (2) la forme

$$(M_0 c^2)^2 = (pc)^2 \left\{ \left(\frac{p_3 \cos\theta}{p_c} + \frac{p_0}{p_2} \right)^1 - 1 \right\}. \tag{2 bis}$$

Ainsi, dans le cas du spectrographe de masse relativiste ([6]), on a la relation (voir les notations de la référence indiquée)

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\tan\theta}{\operatorname{sh}\frac{ehx}{pc}}, \tag{4}$$

d'où la formule qui donne la masse

$$\mu^2 = \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \left\{ \left(\frac{\tan\theta}{\operatorname{sh}\frac{ehx}{pc}}\right)^2 - 1 \right\} \tag{5}$$

tout à fait analogue à (2).

Dans la relation générale (3) l'erreur sur p est en général la même, quelle que soit la méthode employée, puisque p est toujours mesuré de la même façon (rayon de courbure d'une trajectoire de particule dans un champ magnétique); *aussi la valeur d'une méthode dépend surtout de la précision avec laquelle elle permet de mesurer* β, *vitesse de la particule.*

La relation (3) montre encore que μ^2 est le produit de deux facteurs. Dans le cas des particules très rapides, β est voisin de 1. Le facteur $[(1/\beta^2) - 1]$ tend vers zéro lorsque β tend vers un. Comme μ^2 a une valeur finie, le premier facteur $(p/\beta_0)^2$ tend vers l'infini. Si bien que pour β voisin de 1, μ^2 a la forme indéterminée $\mu^2 = \infty . 0$. On voit ainsi pourquoi dans *toutes* les méthodes de mesure de masse l'erreur sur μ croît très vite dès que β devient voisin de 1. Donnons d'une manière précise l'erreur sur la masse, et ceci pour toute méthode de mesure.

De $P = pc/M_0c^2$ on tire $\Delta M_0/M_0 = (\Delta p/p) - (\Delta P/P)$. Cette relation suffit à déterminer l'erreur sur la masse. Mais, si β a une forme plus simple que P, on a intérêt à exprimer $\Delta\mu/\mu$ en fonction de $\Delta p/p$ et $\Delta\beta/\beta$.

De $1/P^2 = (1/\beta^2) - 1$ on tire

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{1}{1-\beta^2}\frac{\Delta\beta}{\beta},$$

d'où

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{\Delta M_0}{M_0} = \frac{\Delta p}{p} - \frac{1}{1-\beta^2}\frac{\Delta\beta}{\beta}. \tag{6}$$

C'est l'expression $1/1-\beta^2$ qui fait croître $\Delta\mu/\mu$ lorsque β tend vers 1. On peut encore écrire

$$\frac{\Delta M_0}{M_0} = \frac{\Delta p}{p} - (1+P^2)\frac{\Delta\beta}{\beta}, \tag{6a}$$

forme qui est assez commode pour la discussion des erreurs. Pour les grandes valeurs de P (ou β voisin de 1) le terme $\Delta p/p$ devient négligeable devant le terme contenant $\Delta\beta/\beta$.

([6]) S. GORODETZKY, *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 479.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode de différenciation des liaisons intra- et intermoléculaires par les spectres d'absorption infrarouge.* Note de M. **Jacques Dubois**, présentée par M. Aimé Cotton.

On distingue pour les molécules *possédant des groupements oxhydriles* deux types de liaisons [1] :

1° les liaisons intermoléculaires, comme par exemple les liaisons alcool-alcool $R—O—H \rightarrow O\langle^{H}_{R}$, acide-acide $R—C\langle^{OH \rightarrow O}_{O \leftarrow HO}\rangle C—R$, alcool-cétone, alcool-éther etc.;

2° les liaisons intramoléculaires, des corps chélatés par exemple. Dans le cas du salicylate de méthyle, on a mis en évidence une liaison hydrogéne entre les groupements OH et C=O $C^6H^4\langle^{O—H}_{C=O}$ (avec OC^2H^5 lié à C=O) .

Pour les distinguer, on peut employer concurremment deux méthodes : la dilution dans le tétrachlorure de carbone ou l'élévation de température. Dans les deux cas les interprétations se déduisent des modifications du spectre du corps A à étudier. Nous allons indiquer une troisième méthode plus générale.

On ajoute au corps A un corps B susceptible de substituer à l'association $A \rightarrow A$ intra- ou intermoléculaire une association intermoléculaire $A \rightarrow B$ caractérisée par une modification des bandes initiales du spectre de B. Il importe évidemment que le corps B présente des bandes très intenses et fines dont on suit facilement les variations d'intensité. L'orthochlorophénol remplit justement ces conditions. Le fait que la bande étudiée de ce corps soit une bande (OH) ne constitue pas un inconvénient pour l'examen des corps dont le groupement fonctionnel est ou renferme un oxhydrile : les différentes bandes (OH) ont en effet des caractères spécifiques propres. Modifiant légèrement la technique de R. Freymann [2], nous définissons l'intensité de la bande 3 (OH) de l'orthochlorophénol située vers $0^{\mu},99$ par la différence de hauteur existant dans cette région entre les courbes spectrales du corps pur et de son mélange avec 20 % d'orthochlorophénol. Les nombres ainsi obtenus, réunis dans le tableau ci-après, permettent de se faire une idée du « pouvoir associant », *qui est d'autant plus grand que le nombre est plus petit.* Dans ce tableau nous avons adjoint aux composés possédant des radicaux oxhydriles et qui présentent des liaisons intra ou intermoléculaires, des exemples de corps non associés (absence de liaisons $A \rightarrow A$).

---

(1) Pour un résumé de la question, voir R. Freymann, *Journ.de Phys.*, 9, 1938, p . 517; 10, 1939, p. 1.

(2) *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 386; nous avons travaillé avec le même appareillage.

Formiate de propyle	6
» d'amyle	8
Acétate de méthyle	7
» d'éthyle	7
» de propyle	7
» de butyle	7
» d'isobutyle	7,25
» d'amyle	6,50
» d'isoamyle	7,25
Propionate de méthyle	6
» d'éthyle	6
» de propyle	6
Butyrate d'éthyle	7
Isobutyrate d'éthyle	7
Dioxane	1,5
Thioxane	2
(2) Cétones	2
Acétylacétate d'éthyle	2
Aldéhyde benzoïque	5
Éther éthylique	9
Ortho formiate d'éthyle	10
Méthylal	9
Diéthoxy-1.1 éthane	9
Benzoate de méthyle	9
» d'éthyle	10
Nitrobenzène	34
Tétrachlorure de carbone	82
Hexane	85
Composés hydroxylés.	
Alcool propylique	3,5
» butylique	3
» isopropylique	3
» allylique	3
» amylique tertiaire	10
Acide acétique	6
» formique	6
Monochlorhydrine du glycol	0
Propanolone 1.2	0
Pentanolone 1.2	0
Aldéhyde salicylique	18
Salicylate de méthyle	44
» d'éthyle	42

On constate que :

a. Pour les salicylates, la liaison intramoléculaire est si résistante que l'association avec l'orthochlorophénol est fortement empêchée. Pour le salicylate de méthyle, le nombre correspondant est 44, alors que le benzoate de méthyle, moins oxygéné cependant, a un nombre égal à 9. L'introduction de la fonction —OH en ortho et, par là, la création d'une liaison hydrogène intramoléculaire gêne l'association A → B.

b. Au contraire les liaisons intermoléculaires du type A → A comme, par exemple, celles des alcools, de l'acide acétique, sont relâchées en faveur de la liaison intermoléculaire A → B avec l'orthochlorophénol.

Il ressort de ces constatations qu'à un pouvoir associant élevé correspondent des liaisons intermoléculaires et qu'à un pouvoir associant affaibli correspondent des liaisons intramoléculaires.

c. Le pouvoir associant des éthers-sels $R—C\Big\langle{}^{OR'}_{O}$ est indépendant de R et de R'. Comme il est affaibli par rapport à celui des cétones, on peut conclure à une influence mutuelle des atomes d'oxygène du groupement carboxyle.

d. Les atomes d'oxygène inclus dans un cycle ont un pouvoir associant élevé : le dioxane a, par rapport à l'éther, un nombre correspondant très inférieur.

e. L'acétylacétate d'éthyle a un pouvoir associant voisin de celui des cétones.

En résumé, nous avons étudié le pouvoir associant de certains composés oxygénés et exposé une méthode qui, d'une part, confirme les résultats obtenus par dilution ou par élévation de température, *et permet d'autre part l'étude infrarouge de composés insolubles dans le* CCl^4 (*tels que la propanolone*-1.2) *et dont l'examen à certaines températures présente des difficultés particulières.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les chlorobromures de silicium et leur spectre Raman.* Note de Mlle **Marie-Louise Delwaulle** et M. **Félix François**, présentée par M. Charles Fabry.

Les chlorobromures de silicium ont été décrits par Besson ([1]). Cet auteur avait également pensé isoler les chlorobromures stanniques. Nous avons montré ([2]) que les chlorobromures stanniques n'existent qu'à l'état de mélange. Quel que soit le mode de préparation, on arrive à des équilibres, et pour les obtenir le plus simple est de mélanger le chlorure et le bromure stanniques : ces deux halogénures réagissent l'un sur l'autre, même à la température ordinaire.

Dans les mêmes conditions, le tétrachlorure et le tétrabromure de carbone sont sans action l'un sur l'autre.

Nous avons voulu voir si, de ce point de vue, le silicium se rapproche du carbone ou de l'étain.

Seul le spectre de $SiCl^3Br$ avait été décrit ([3]) jusqu'ici.

Le présent travail a donc pour but de déterminer si les chlorobromures de silicium peuvent être isolés les uns des autres et d'obtenir leur spectre Raman. Nous avons d'abord mélangé du chlorure et du bromure de silicium et soumis ce mélange à l'effet Raman. Le spectre obtenu ne comporte que les fréquences de ces deux halogénures purs : il n'y a donc pas réaction entre le chlorure et le bromure de silicium tout au moins à température peu élevée.

Ce comportement montre, comme c'était à prévoir, que le silicium se rapproche plus du carbone que de l'étain.

Nous avons ensuite repris la préparation de Besson. Elle consiste à faire réagir au rouge sombre l'acide bromhydrique sur le tétrachlorure de silicium. On obtient ainsi un mélange contenant des chlorobromures. Le spectre obtenu présente en effet des fréquences distinctes de celles des halogénures simples.

Le spectre de chacune des molécules $SiCl^4$, $SiCl^3Br$, $SiCl^2Br^2$, $SiClBr^3$, $SiBr^4$ a comme raie la plus intense une fréquence ν_1 complètement polarisée, facile à identifier. On peut ainsi dénombrer le nombre des constituants d'un mélange.

La distillation fractionnée, contrôlée par le spectre Raman, permet d'isoler chacun des trois chlorobromures comme l'a indiqué Besson.

Les trois chlorobromures de silicium sont donc isolables tout comme les trois chlorobromures de carbone.

Nous avons déterminé le spectre Raman de chacun des trois chlorobromures et mesuré le facteur de dépolarisation de chacune de leurs raies.

En ce qui concerne le spectre de $SiCl^3Br$, deux des fréquences observées (205 et 368) sont en bon accord avec les fréquences précédemment décrites.

([1]) *Comptes rendus*, **112**, 1891, p. 788.

([2]) *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 64.

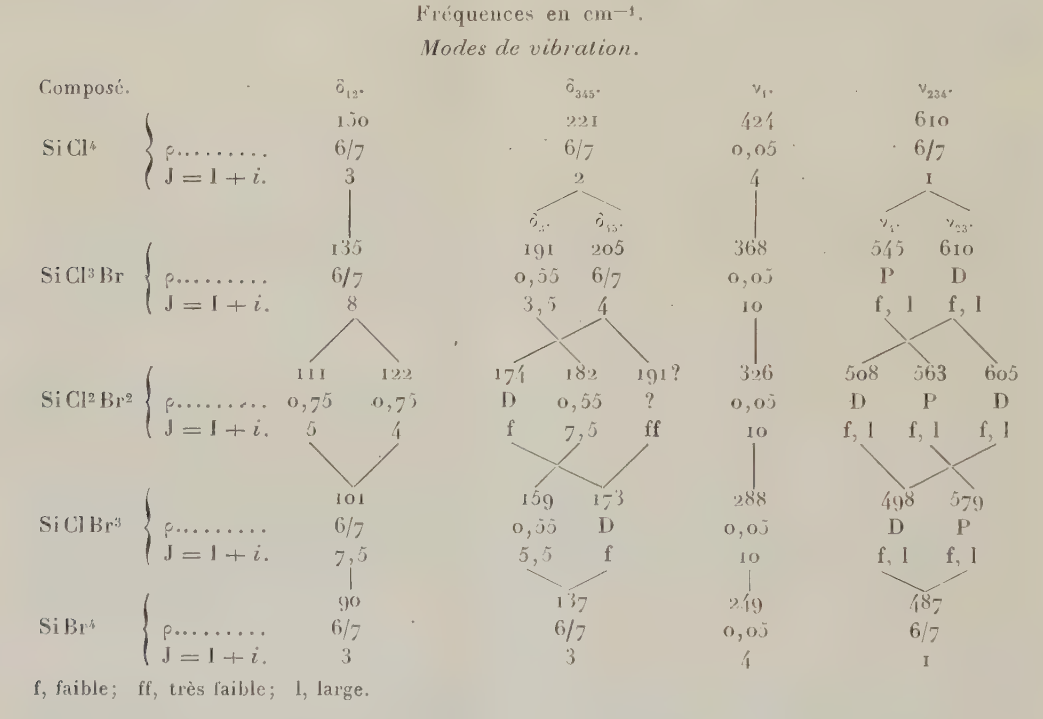
([3]) M. de Hemptine, Wouters et Fayt, *Bull. Acad. Roy. Belg.* (*Sc.*), 5e série, **19**, 1933, p. 318.

Pour les autres, nos prédécesseurs, qui n'ont étudié que le seul spectre de $SiCl^3Br$, ont dû, opérant probablement sur un mélange de chlorobromures, lui attribuer certaines des raies de $SiCl^2Br^2$ et de $SiCl^4$ ([3]).

Les spectres des deux chlorobromures $SiCl^3Br$ et $SiClBr^3$ ont bien six fréquences, dont trois polarisées et trois dépolarisées, comme il est prévu pour des molécules tétraédriques AX^3Y.

Le spectre de $SiCl^2Br^2$ a bien les neuf fréquences attendues pour une molécule tétraédrique AX^2Y^2. Comme pour celui de CCl^2Br^2, il est difficile de distinguer l'une de l'autre les deux fréquences δ_1 et δ_2 : leur facteur de dépolarisation est en effet le même (0,75), alors que l'une seulement des deux raies devrait être polarisée.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.



Fréquences en cm^{-1}.

Modes de vibration.

Composé.		δ_{12}.	δ_{345}.	ν_1.	ν_{234}.
$SiCl^4$		150	221	424	610
	ρ..........	6/7	6/7	0,05	6/7
	$J = I + i$.	3	2	4	1
			δ_3. δ_{45}.		ν_4. ν_{23}.
$SiCl^3Br$		135	191 205	368	545 610
	ρ..........	6/7	0,55 6/7	0,05	P D
	$J = I + i$.	8	3,5 4	10	f, l f, l
$SiCl^2Br^2$		111 122	174 182 191?	326	508 563 605
	ρ..........	0,75 0,75	D 0,55 ?	0,05	D P D
	$J = I + i$.	5 4	f 7,5 ff	10	f, l f, l f, l
$SiClBr^3$		101	159 173	288	498 579
	ρ..........	6/7	0,55 D	0,05	D P
	$J = I + i$.	7,5	5,5 f	10	f, l f, l
$SiBr^4$		90	137	249	487
	ρ..........	6/7	6/7	0,05	6/7
	$J = I + i$.	3	3	4	1

f, faible; ff, très faible; l, large.

Ce tableau a une grande analogie avec ceux que nous avons établis pour les composés correspondants du carbone ([4]) et de l'étain ([2]).

Comme pour l'étain, le classement des fréquences ν_2, ν_3, ν_4 est plus net que pour le carbone.

Du point de vue de ces halogénures mixtes, le silicium se montre donc bien plus voisin du carbone que de l'étain. Nous achevons actuellement une étude similaire sur les halogénures mixtes du titane tétravalent et comptons alors présenter une vue d'ensemble où nous examinerons d'une part le point de vue chimique, d'autre part la comparaison des spectres Raman.

([4]) *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 226.

GÉOLOGIE. — *Les phases orogéniques dans l'ensemble des Cordillères bétiques.* Note [1] de M. **Paul Fallot**, présentée par M. Charles Jacob.

On a longtemps erré dans la fixation des étapes orogéniques auxquelles sont dues les Cordillères bétiques. Gentil [2] plaçait le paroxysme entre Helvétien et Tortonien dans l'Ouest des chaînes. J'ai cru, en 1918 [3], trouver dans la transgressivité du Tortonien à Ibiza une raison d'étendre ces conclusions aux Baléares, mais dès 1922 [4], et, ultérieurement, avec B. Darder [5], j'ai montré qu'à Majorque les charriages principaux ont eu lieu entre le Burdigalien et l'Helvétien. En 1926, M. Gignoux et moi [6] tenions pour probable l'âge post-burdigalien et anté-hélvétien d'une partie des dislocations de la province d'Alicante. Depuis lors, l'étude d'autres tronçons des Cordillères bétiques a fait ressortir la longue durée des phénomènes orogéniques et leur localisation selon les époques à des zones plus ou moins externes de cet édifice [7]. Coordonnant les nouvelles précisions récemment apportées [8] sur le tronçon privilégié qui occupe la province de Murcie avec ce que l'on connaît ailleurs, on peut dresser en première approximation un tableau général des mouvements orogéniques tertiaires dans l'ensemble des Cordillères.

Éocène inférieur. — Les zones subbétique et prébétique sont émergées. Développement des charriages alpujarrides dont les derniers déplacements frontaux ne s'achèveront qu'après le Lutétien au Sud de la S^{a} Arana et au front des Rondaïdes.

Éocène moyen et supérieur. — Large transgression lutétienne en zone subbétique. Pas de mouvements décelables, mais l'extension de la mer semble beaucoup se réduire dès l'Éocène supérieur. En zone bétique, achèvement probable de la mise en place de la nappe de Malaga.

Oligocène. — *a.* Charriages anté-sannoisiens dans les massifs orientaux de Majorque (Darder); *b.* derniers mouvements dans l'Est de la zone bétique, au Sud de la S^{a} de la Almanara et à l'Est de celle de Carthagène (Oligocène pincé dans des imbrications de détail); *c.* mouvements anté-aquitaniens en zone prébétique, dans l'Est de la province d'Alicante et dans la région de Jaen; *d.* plissements post-aquitaniens accusés dans le Subbétique interne, au front du Bétique,

---

[1] Séance du 25 septembre 1943.

[2] *Comptes rendus*, **167**, 1918, p. 373.

[3] *C. R. Somm. S. G. F.*, 1918, p. 168.

[4] *Étude géologique de la Sierra de Majorque*, Paris, 1922.

[5] B. Darder et P. Fallot, *Livret-Guide Ex. C-5 Congr. Géol. Intern.*, Madrid, 1926.

[6] M. Gignoux et P. Fallot, *C. R. Congr. Géol. Intern.*, Madrid, 1926, p. 505.

[7] P. Fallot, *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 717; Blumenthal et Fallot, *Mém. Soc. Esp. H. Nat.*, **17**, 1, 1935, p. 66.

[8] P. Fallot, *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 315.

dans la Sierra de Pedro Ponce et sans doute, 270^{km} plus au SW, accidents antibétiques poussant la zone du Torcal de Antequera contre l'Oligocène bétique de la zone de Colmenar. Dans le Subbétique interne d'Antequera-Ronda, l'importante phase anté-burdigalienne définie par Blumenthal ([9]), non exactement datée, résulte vraisemblablement du même paroxysme.

Néogène. — Transgression burdigalienne sur les ruines de l'édifice bétique et dans le Subbétique interne (Pliego, Antequera, Ronda) d'une part, en zone prébétique, d'autre part. Ici la transgression est amorcée dès l'Aquitanien en certains points (Tarbena, Est prov. d'Alicante) ou bien fait suite, ailleurs, avec faible discordance, à une passagère sédimentation aquitanienne (Région de Jaen).

Phase majeure subbétique marquée de bout en bout par des charriages post-burdigaliens et anté-vindoboniens (Majorque, Ibiza, Sierras de Pinoso et de la Pina [Alicante], Calasparra, abords de Caravaca, Sagra [Murcie], régions de Jaen et de Cabra). Les plis et imbrications de la zone prébétique ne sont que la répercussion des charriages subbétiques. Le Vindobonien est irrégulièrement transgressif dans toute la zone subbétique.

Pendant tout le Néogène, la sédimentation est ininterrompue dans les bassins établis sur le matériel mort bétique; par contre, après le Pontien, la zone bétique se déforme en trois plis principaux à grand rayon de courbure : 1° pli S^a Espuña-S^a de las Estancias, atteignant 18^{km} de large pour une flèche de plusieurs centaines de mètres; 2° pli S^a de los Filabres-S^a Nevada, culminant dans cette dernière par une flèche de près de 1500^m pour une largeur de $\pm 40^{km}$, et s'ennoyant brutalement dès Grenade; 3° au Sud du synclinal néogène de Canjayar-Sorbas, anticlinal de la S^a Alhamilla, prolongé ou relayé par celui de la S^a Contraviesa-S^a Tejada qui s'ennoie à l'Ouest de cette dernière.

Vers l'Ouest, ces plissements ne paraissent pas avoir affecté le Néogène du Sud du Chorro; il n'est toutefois pas impossible que, plus au SW encore, l'allure anticlinale de la Sierra de Mijas soit imputable à la même phase post-pontienne.

Ainsi les faits établis dans la province de Murcie valent-ils pour tout l'édifice qui s'allonge sur plus de 900^{km}, de Majorque à Cadiz.

Élément interne, essentiel, des chaînes, le Bétique, bordant le littoral espagnol sur plus de 400^{km} a pris forme au Nummulitique; dès la fin de l'Oligocène, le mouvement s'est propagé au Subbétique interne et à certaines parties du Prébétique, mais le paroxysme principal n'eut lieu dans ces deux zones qu'entre Burdigalien et Vindobonien. Quant à la dernière phase, post-pontienne, j'ai montré que, si elle est très accusée en zone bétique, elle ne paraît plus localisée dans les Cordillères. D'extension bien plus large, elle affecterait, selon des

---

([9]) *C. R. Somm. S. G. F.*, 1929, p. 148; *Écl. Géol. Helv.*, **21**, 1930, pp. 41-292; **26**, 1933, pp. 43-92.

modalités et un mécanisme qui restent à déterminer, une partie importante du bâti mésetain, auquel est déjà incorporé ou soudé, à ce moment, le matériel des Cordillères bétiques.

SÉISMOLOGIE. — *Une plate-forme pour l'essai des séismographes verticaux.* Note de MM. **Gaston Grenet** et **Henri Jaujou**, présentée par M. Charles Maurain.

On a déjà construit des plates-formes auxquelles on pouvait appliquer un mouvement de translation horizontal. Ces plates-formes sont destinées à l'essai des séismographes sensibles à la composante horizontale des mouvements du sol, mais leur construction exige les plus grandes précautions, car les séismographes horizontaux sont extrêmement sensibles aux rotations de leur support autour d'axes horizontaux.

A notre connaissance, on n'a jamais construit de plate-forme destinée à l'essai des séismographes verticaux. C'est pourquoi nous avons recherché comment on pouvait construire de tels appareils.

Dans le cas d'une plate-forme destinée à l'essai des séismographes verticaux, l'horizontalité n'a plus besoin d'être maintenue avec une aussi grande précision. En effet un séismographe vertical bien réglé est théoriquement insensible aux accélérations horizontales, donc aux variations infiniment petites d'inclinaison de la plate-forme. Mais, si l'on incline la plate-forme d'un angle fini, le séismographe vertical ne se trouve plus parfaitement réglé et il devient sensible aux accélérations horizontales, comme à l'inclinaison de la plate-forme. Dans ces conditions on comprend que, comme le calcul le prouve, la déviation du séismographe soit proportionnelle au carré de l'inclinaison de la plate-forme.

Imaginons un séismographe vertical et un séismographe horizontal ayant des caractéristiques identiques et plaçons-les sur une même plate-forme, que l'on incline d'un angle φ; la déviation du séismographe horizontal sera égale à

$$\theta = A\varphi,$$

celle du séismographe vertical à

$$\theta = A\varphi^2.$$

Dans le cas d'un séismographe Wenner horizontal de 10 secondes de période, ayant une amplification maximum de 400, la déviation du spot en centimètres est donnée approximativement par la formule

$$\varepsilon = \frac{T^2 g}{4\pi^2} 400\varphi = 10^6 \varphi.$$

Donc, pour que la déviation reste inférieure à 1^{mm}, il faut que l'inclinaison de la plate-forme ne dépasse pas 10^{-7} radian.

Pour limiter à la même valeur la déviation d'un séismographe vertical ayant les mêmes caractéristiques, il suffirait donc que l'inclinaison de la plate-forme reste constante à $3,3.10^{-4}$ radian près. Mais, comme le réglage du séismographe n'est pas toujours effectué avec une précision assez grande et qu'au cours même de son fonctionnement normal le centre de gravité de l'appareil se déplace, il faut maintenir l'horizontalité de la plate-forme avec une précision de l'ordre de 10^{-5} radian. Pour une plate-forme de 1^{m} de côté, cela représente un déplacement vertical de 10^{-3} cm d'une des extrémités par rapport à l'autre. Comme le déplacement vertical à imprimer à la plate-forme atteint rarement 1^{mm}, on voit qu'il suffit d'assurer à 1/100 près l'égalité des mouvements des extrémités de la plate-forme. Un dispositif de démultiplication de bascule nous a semblé convenable.

Pour vérifier qu'une bascule pouvait constituer une bonne plate-forme pour l'essai des séismographes verticaux, nous avons modifié une bascule d'un modèle fort primitif dont nous disposions.

L'appareil décrit par E. Rothé et A. Frémy [1], que J. Rothé a bien voulu mettre à notre disposition, produisait un mouvement sensiblement sinusoïdal de $2^{cm},1$ d'amplitude. Ce mouvement était démultiplié dans le rapport 1 à 720 et appliqué au plateau de la bascule. Le mouvement vertical de ce plateau était amplifié au moyen d'un miroir monté sur un trépied optique type Chevenard. On obtenait ainsi une amplification de 388. Nous avons enregistré le mouvement du spot et comparé la courbe ainsi obtenue à celle dessinée en suivant le mouvement imprimé par l'excentrique au premier levier. Les courbes, tracées à l'échelle convenable, se superposent exactement et l'on observe nettement la dissymétrie de la courbe due à l'emploi d'un excentrique. Aux erreurs d'expériences près (5 %), nous avons donc pu imprimer au plateau de la bascule un déplacement d'une amplitude de 3/100 de millimètre tel que pouvaient le faire prévoir les rapports des leviers utilisés. Nous avons vérifié d'autre part, en plaçant le trépied optique en différents points de la plate-forme, que les déplacements de tous les points du plateau avaient la même amplitude.

L'appareil utilisé était par trop primitif, nous avons l'intention de faire construire une plate-forme par un constructeur de bascules. Nous pensons que l'horizontalité de la plate-forme pourra être maintenue avec une précision nettement supérieure à 10^{-5} radian, de façon que cette plate-forme permette l'essai de séismographes de période supérieure à 10 secondes, encore plus sensibles aux inclinaisons.

---

(1) *Publications du Bureau Central Séismologique International*, Série A, *Travaux scientifiques*, fasc. 4, 1927.

BOTANIQUE. — *Sur l'existence à Madagascar d'une Diptérocarpacée du genre* Monotes. Note de M. **Henri Humbert**, présentée par M. Auguste Chevalier.

Les Diptérocarpacées étaient jusqu'ici totalement inconnues tant dans la flore actuelle que dans la flore fossile de Madagascar. Cette lacune dans la distribution géographique d'une des familles les plus représentatives des flores tropicales de l'ancien monde est maintenant comblée : dans un lot de plantes indéterminées de l'Herbier H. Perrier de la Bâthie, nous avons en effet trouvé des spécimens d'un arbuste dépourvu de fleurs, mais dont les fruits très caractéristiques ne laissent aucun doute sur l'attribution générique : il s'agit d'une espèce nouvelle de *Monotes*, recueillie par ce botaniste dans le Sud-Ouest de la Grande Ile, sur les grès de l'Isalo (bassin de l'Onilahy) vers 600^{m} d'altitude, en juillet 1910 (n° 4428). Nous l'appellerons *Monotes madagascariensis* Humb.; sa description détaillée sera publiée d'autre part (*Bulletin de la Société botanique de France*); sa diagnose distinctive peut se résumer ainsi :

Frutex vel arbor parva. Folia coriacea, persistentia; lamina elliptica, basi anguste rotundata vel leviter cuneata, apice latius rotundata, supra cerato-nitens, adspectu glaberrima sed glandulis minimis prædita, subtus tomento breve, fulvo, persistente, omnino tecta; nervi laterales utrinque 7-8, sub angulo 45° diducti. Sepala fructifera nitida, apice subacuta, nervis 5-7 utraque pagina conspicue prominulis. Fructus turbinatus, subtriqueter, superne truncato-depressus, apiculatus, breviter pubescens.

Le genre *Monotes* était considéré comme exclusivement africain; un assez grand nombre d'espèces ont été décrites récemment, en provenance de diverses parties de l'Afrique tropicale, principalement de la zone tropicale australe. A l'aire générique globale vient donc s'ajouter au moins le territoire de l'Isalo, auquel des particularités d'ordre à la fois édaphique et climatique confèrent une individualité bien marquée soulignée par l'existence de nombreuses espèces et même de genres endémiques.

Les *Monotes* constituent, avec les *Marquesia* africains, une sous-famille (Monotoïdées) qui se singularise par certains caractères morphologiques et anatomiques. Cette sous-famille est exclusivement africaine, la seule exception se rapportant à l'espèce qui fait l'objet de cette Note, tandis que les autres Diptérocarpacées actuelles (sous-famille des Diptérocarpoïdées) habitent l'Asie tropicale, les îles de la Sonde, Célèbes, les Philippines et la Nouvelle-Guinée; elles ont en outre un représentant aux Seychelles.

L'espèce malgache, par l'ensemble de ses caractères (autant qu'il est possible de l'affirmer en l'absence de fleurs), est aussi proche des espèces africaines que celles-ci le sont entre elles : toutes sont alliées de très près et dérivent manifestement d'un même rameau phylétique. Il s'agit donc là d'un nouveau représentant de l'élément floristique africano-malgache dont l'existence pose d'intéressants problèmes d'ordre paléogéographique.

Malgré la persistance d'un calice fructifère accrescent, la dispersion par voie aérienne à grande distance est absolument exclue en raison du poids des fruits et de l'insuffisant développement de cet appareil. L'extension des espèces de ce genre, comme celle des autres Diptérocarpacées, n'est possible que par voie terrestre, de proche en proche. La présence d'un *Monotes* à Madagascar apporte donc un nouveau cas à ajouter aux exemples de genres exclusivement africano-malgaches dont la présence simultanée sur le continent et sur la Grande Ile milite en faveur de l'hypothèse de connexions terrestres ayant permis leur passage. Le faible degré de différenciation entre les diverses espèces du genre, y compris l'espèce malgache, semble indiquer que, pour celui-ci, il s'agit d'une extension en rapport avec la moins ancienne de ces connexions, que divers arguments d'ordre biogéographique paraissent devoir faire remonter au Miocène.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Remarques sur des phénomènes de diapause vraie observés au stade imaginal chez le Doryphore* (Leptinotarsa decemlineata *Say*). Note (1) de M. **Pierre Grison**, présentée par M. Émile Roubaud.

La plupart des auteurs, depuis Riley, ont considéré que l'*arrêt d'activité* du Doryphore, à certaines périodes de l'année, était surtout lié aux fluctuations des facteurs climatiques (la chaleur et la sécheresse provoqueraient l'estivation; le refroidissement automnal déterminerait l'hibernation) (2).

Nous avons déjà signalé (3) que, dans le Limousin, les Doryphores de première génération s'enfouissent au mois d'août, une vingtaine de jours après leur mue imaginale et sans avoir pondu, tandis que les adultes ayant hiverné, et apparus en avril-mai, peuvent encore déposer de nombreux œufs. *L'enfouissement avant la ponte* caractérise la cessation de la vie active, ou *diapause* des imagos, qui peut avoir lieu même lorsque ces derniers sont placés en conditions optima d'activité (température 25°, hygrométrie 70 %).

Kozlowsky (4) a tenté d'obtenir, par élevage au laboratoire, une succession ininterrompue de générations. Citant une partie de ses expériences qui portent sur un nombre très réduit de couples (3 de deuxième et 4 de troisième générations), cet auteur conclut : « il est douteux que la diapause soit obligatoire chez *L. decemlineata*, car nous sommes parvenu aux adultes de la cinquième génération sans aucun arrêt ».

En 1943, nous avons repris des essais, que nous avions dû interrompre en 1939, avec un grand nombre de couples élevés, soit au laboratoire, soit en

(1) Séance du 18 septembre 1944.

(2) I. K. Breitenbecher, *Carnegie Instit. Pub.*, 427, 1918.

(3) *VIIe Congr. Intern. Entom.*, Berlin, 1939, p. 2663.

(4) *Ann. Épiphyties*, 3, 1, 1937, p. 99.

plein air, sur des plantes ou des rameaux jeunes de Pomme de terre, variété *Ackersegen*.

Voici les résultats obtenus, d'avril à septembre :

	En plein air, à partir de 8 couples, sont issues :			Au laboratoire, à partir de 9 couples, sont issues :		
1re génération...	64 femelles	aptes à la ponte	23	133 femelles	aptes à la ponte	35
		inactives	41		inactives	98
2e » ...	des adultes inactifs, tous enfouis			44 »	aptes à la ponte	2
					inactives	42
3e » ...	néant			7 »	toutes inactives	

Au laboratoire, trois générations se sont donc succédé d'avril à septembre, mais *à chacune d'elles une fraction de plus en plus importante des imagos s'est enfouie* pour entrer en diapause (*asthénobiose* spontanée indépendante des conditions externes).

Ce fait peut être rapproché des constatations de É. Roubaud (5) sur les Muscides *hétérodynames*, en particulier sur *Mydæa platyptera*, où une génération peut léguer à la suivante une potentialité physiologique d'asthénobiose.

L'existence d'une *diapause vraie* au sens de É. Roubaud (6) (arrêt évolutif survenant sans causes apparentes, bien que l'Insecte soit placé dans des conditions optima pour son activité) est vérifiée, d'autre part, chez le Doryphore par les observations suivantes :

Mille adultes de première génération, collectés dès leur apparition, le 6 juillet 1943, à Versailles, sont placés en plein air, sous une grande cage de 3m sur 2m de côté, en présence d'une nourriture abondante : le 21 juillet plus de 500 individus étaient enfouis et, le 27 juillet, environ 820; à cette date, les femelles restant actives avaient commencé à pondre.

Chez le Doryphore, la diapause a une durée moyenne de quatre à six mois, aussi bien lorsque l'Insecte est soumis à un refroidissement naturel ou expérimental avant d'être replacé à température optimum, que lorsqu'il est maintenu en conditions optima d'activité constantes.

La réactivation des imagos, consécutive à la rupture normale de la diapause, a été observée au laboratoire depuis fin novembre 1943 jusqu'en mars 1944; d'où la possibilité d'élevages artificiels de Doryphores à partir de janvier.

Mais, si au cours de la diapause, on déterre des Doryphores non encore spontanément réactivés et, si on les place en conditions optima (en serre humide à 25° et sur des plantes jeunes de Pomme de terre), *ils se réenfouissent immédiatement*.

L'ensemble de nos observations permettent les remarques préliminaires suivantes :

---

(5) *Bull. Biol.*, 56, 1922, p. 455.

(6) *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 324.

1° la diapause de *L. decemlineata* est caractérisée par l'arrêt de la fonction reproductrice (démontré par l'examen anatomo-histologique des gonades) et par une immobilisation souterraine de l'imago au sein d'un hibernaculum;

2° la durée de l'asthénobiose n'est pas fonction des facteurs externes (température et humidité); ceux-ci n'interviennent que pour faciliter la reprise de l'activité à partir de la cessation de la diapause. Si leurs seuils inférieurs d'efficacité ne sont pas atteints, la diapause se prolonge par une période de *pseudo-diapause* (selon la terminologie de Roubaud);

3° le déterminisme physiologique du phénomène de diapause vraie chez le Doryphore reste à préciser. Les particularités du comportement qui varient au cours de la vie du Doryphore (phototropisme, géotropisme) sont essentiellement liées aux changements d'état physiologique. Les tropismes observés sont une conséquence de ces changements d'état et non leur cause;

4° *a priori*, on ne repousse pas l'hypothèse d'après laquelle les populations étudiées seraient hétérogènes; des facteurs génétiques peuvent conditionner la présence ou non de la diapause chez certains individus.

En conclusion, il existe chez le Doryphore adulte un arrêt spontané de l'activité (diapause vraie de Roubaud) qui se produit ou non au cours d'une génération donnée, mais qui apparaît toujours, sous nos climats, dans une succession de deux ou trois générations.

La séance est levée à 15h45m.

A. Lx.